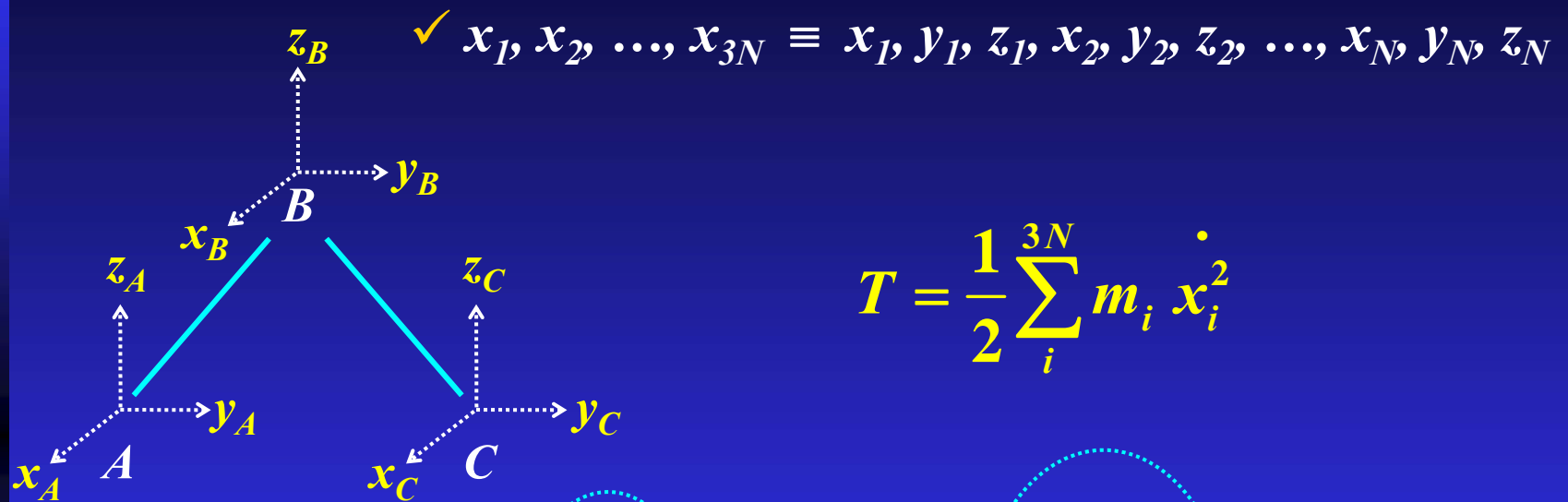


Química Física Avanzada II

Tema 7. Espectros de vibración de moléculas poliatómicas

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

■ Coordenadas cartesianas de desplazamiento



$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} m_i \dot{x}_i^2$$

$$V = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + K$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} k_{ij} x_i x_j$$

■ Coordenadas ponderadas de desplazamiento

✓ q_1, q_2, \dots, q_{3N}

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i$$



$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2$$

$$V = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + K$$

0

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} u_{ij} q_i q_j$$

$$u_{ij} = (m_i m_j)^{-\frac{1}{2}} k_{ij}$$

■ Ecuaciones del movimiento

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} u_{ij} q_i q_j$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$$



$$\ddot{q}_i + \sum_j^{3N} u_{ij} q_j = 0$$



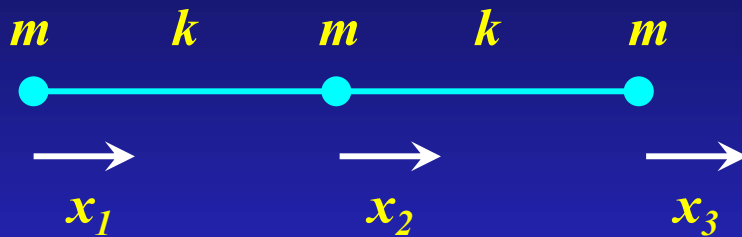
$$Q_k = A_k \cos \sqrt{\lambda_k} t$$



$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0$$

■ Estudio de la vibración de un sistema sencillo

◆ *Molécula X_3 con movimientos limitados al eje internuclear*



$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}_2^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}_3^2$$

$$V = \frac{1}{2} k (x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{2} k (x_3 - x_2)^2$$

$$q_1 = \sqrt{m} x_1 \quad q_2 = \sqrt{m} x_2 \quad q_3 = \sqrt{m} x_3$$

$$T = \frac{1}{2} \left(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2 \right) \quad V = \frac{1}{2} \frac{k}{m} (q_2 - q_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{k}{m} (q_3 - q_2)^2$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Ecuaciones de movimiento del sistema*

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \ddot{q}_1 - \frac{k}{m}(q_2 - q_1) = 0 \\ \ddot{q}_2 + \frac{k}{m}(q_2 - q_1) - \frac{k}{m}(q_3 - q_2) = 0 \\ \ddot{q}_3 + \frac{k}{m}(q_3 - q_2) = 0 \end{cases}$$

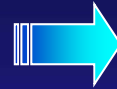
Si multiplicamos cada ecuación por una constante c_i y las sumamos:

$$c_1 \ddot{q}_1 + c_2 \ddot{q}_2 + c_3 \ddot{q}_3 + \frac{k}{m}(c_1 - c_2)q_1 - \frac{k}{m}(c_1 - 2c_2 + c_3)q_2 - \frac{k}{m}(c_2 - c_3)q_3 = 0$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Coordenadas normales*

$$Q_k = \sum_j^{3N} l_{jk} q_j$$



$$Q = l_1 q_1 + l_2 q_2 + l_3 q_3$$

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0$$

Ecuación del oscilador armónico monodimensional (Q_k)

$$l_1 \ddot{q}_1 + l_2 \ddot{q}_2 + l_3 \ddot{q}_3 + \lambda l_1 q_1 + \lambda l_2 q_2 + \lambda l_3 q_3 = 0$$

$$c_1 \ddot{q}_1 + c_2 \ddot{q}_2 + c_3 \ddot{q}_3 + \frac{k}{m} (c_1 - c_2) q_1 - \frac{k}{m} (c_1 - 2c_2 + c_3) q_2 - \frac{k}{m} (c_2 - c_3) q_3 = 0$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Determinación de los valores de λ_k*

$$\begin{cases} l_1 = c_1 \\ l_2 = c_2 \\ l_3 = c_3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \lambda l_1 = \frac{k}{m}c_1 - \frac{k}{m}c_2 \\ \lambda l_2 = -\frac{k}{m}c_1 + \frac{2k}{m}c_2 - \frac{k}{m}c_3 \\ \lambda l_3 = -\frac{k}{m}c_2 + \frac{k}{m}c_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{k}{m} - \lambda\right)c_1 - \frac{k}{m}c_2 = 0 \\ -\frac{k}{m}c_1 + \left(\frac{2k}{m} - \lambda\right)c_2 - \frac{k}{m}c_3 = 0 \\ -\frac{k}{m}c_2 + \left(\frac{k}{m} - \lambda\right)c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \lambda_1 = \frac{3k}{m} \quad \lambda_2 = \frac{k}{m} \quad \lambda_3 = 0$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Determinación de los coeficientes c_i*

✓ Para $\lambda_1 = \frac{3k}{m}$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{2k}{m}c_1 - \frac{k}{m}c_2 &= 0 \\ -\frac{k}{m}c_1 - \frac{k}{m}c_2 - \frac{k}{m}c_3 &= 0 \end{aligned} \right\} c_1 = 1 \quad c_2 = -2 \quad c_3 = 1$$

✓ Para $\lambda_2 = \frac{k}{m}$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{k}{m}c_2 &= 0 \\ -\frac{k}{m}c_1 + \frac{k}{m}c_2 - \frac{k}{m}c_3 &= 0 \end{aligned} \right\} c_1 = 1 \quad c_2 = 0 \quad c_3 = -1$$

✓ Para $\lambda_3 = 0$

$$\left. \begin{aligned} \frac{k}{m}c_1 - \frac{k}{m}c_2 &= 0 \\ -\frac{k}{m}c_1 + \frac{2k}{m}c_2 - \frac{k}{m}c_3 &= 0 \end{aligned} \right\} c_1 = 1 \quad c_2 = 1 \quad c_3 = 1$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Determinación de las coordenadas normales Q_k*

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

✓ Para $\lambda_1 = \frac{3k}{m}$

$$c_1 = 1 \quad c_2 = -2 \quad c_3 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = 1/\sqrt{6} \quad c_2 = -2/\sqrt{6} \quad c_3 = 1/\sqrt{6}$$

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} q_1 - \frac{2}{\sqrt{6}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{6}} q_3$$

$$Q_1 = \sqrt{\frac{m}{6}} x_1 - \sqrt{\frac{2m}{3}} x_2 + \sqrt{\frac{m}{6}} x_3$$

✓ Para $\lambda_2 = \frac{k}{m}$

$$c_1 = 1 \quad c_2 = 0 \quad c_3 = -1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = 1/\sqrt{2} \quad c_2 = 0 \quad c_3 = -1/\sqrt{2}$$

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} q_3$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{m}{2}} x_1 - \sqrt{\frac{m}{2}} x_3$$

✓ Para $\lambda_3 = 0$

$$c_1 = 1 \quad c_2 = 1 \quad c_3 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = 1/\sqrt{3} \quad c_2 = 1/\sqrt{3} \quad c_3 = 1/\sqrt{3}$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} q_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} q_3$$

$$Q_3 = \sqrt{\frac{m}{3}} x_1 + \sqrt{\frac{m}{3}} x_2 + \sqrt{\frac{m}{3}} x_3$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Determinación de las coordenadas de desplazamiento*

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} Q_1 = A_1 \cos\left(\sqrt{\frac{3k}{m}}t + \varepsilon_1\right) \\ Q_2 = A_2 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \varepsilon_2\right) \\ Q_3 = A_3 \cos(0t + \varepsilon_3) \end{cases}$$

$$x_1 = \sqrt{\frac{1}{6m}}A_1 \cos\left(\sqrt{\frac{3k}{m}}t + \varepsilon_1\right) + \sqrt{\frac{1}{2m}}A_2 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \varepsilon_2\right) + \sqrt{\frac{1}{3m}}A_3 \cos(0t + \varepsilon_3)$$

$$x_2 = -\sqrt{\frac{2}{3m}}A_1 \cos\left(\sqrt{\frac{3k}{m}}t + \varepsilon_1\right) + \sqrt{\frac{1}{3m}}A_3 \cos(0t + \varepsilon_3)$$

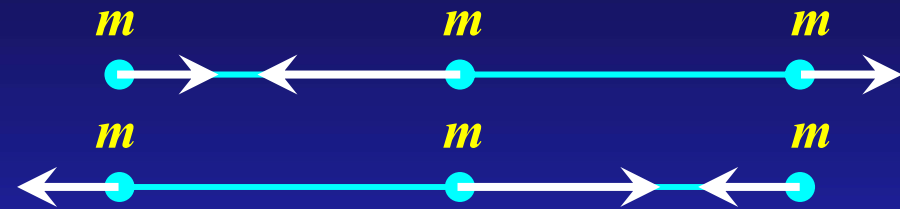
$$x_3 = \sqrt{\frac{1}{6m}}A_1 \cos\left(\sqrt{\frac{3k}{m}}t + \varepsilon_1\right) - \sqrt{\frac{1}{2m}}A_2 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \varepsilon_2\right) + \sqrt{\frac{1}{3m}}A_3 \cos(0t + \varepsilon_3)$$

7.1. Tratamiento clásico de la vibración

✓ *Modos normales de vibración del sistema*

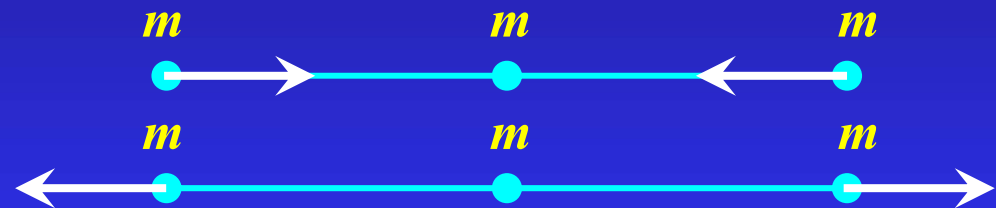
- *Modo normal correspondiente a $Q_1 \Rightarrow A_2 = A_3 = 0$*

$$\lambda = 4\pi^2\nu^2 \quad \nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3k}{m}}$$



- *Modo normal correspondiente a $Q_2 \Rightarrow A_1 = A_3 = 0$*

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$



- *Modo normal correspondiente a $Q_3 \Rightarrow A_1 = A_2 = 0$*

$$\nu_3 = 0 \Rightarrow \text{Traslación}$$



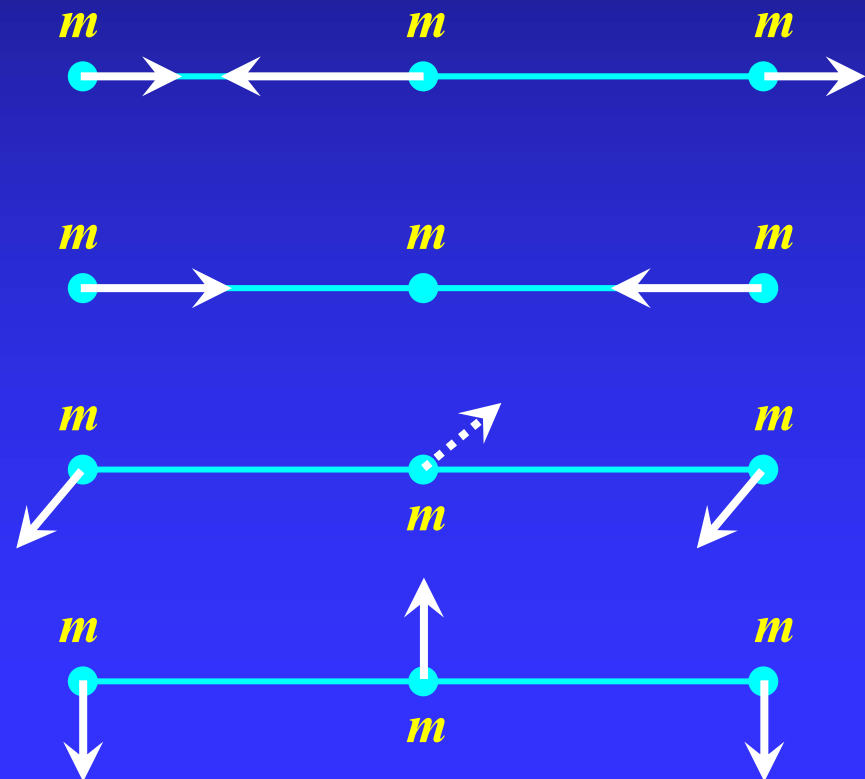
7.1. Tratamiento clásico de la vibración

◆ Molécula X_3 sin limitación de movimientos

9 coordenadas cartesianas de desplazamiento x_1, x_2, \dots, x_9

9 valores de λ
(5 nulos) $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ traslaciones } T_x, T_y, T_z \\ 2 \text{ rotaciones } R_x, R_y \\ 4 \text{ frecuencias de vibración} \end{array} \right.$

4 coordenadas
normales
 Q_1, Q_2, Q_3 y Q_4



7.1. Tratamiento clásico de la vibración

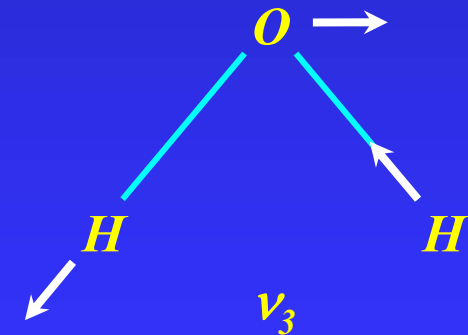
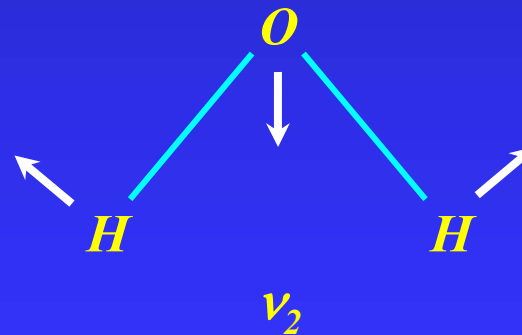
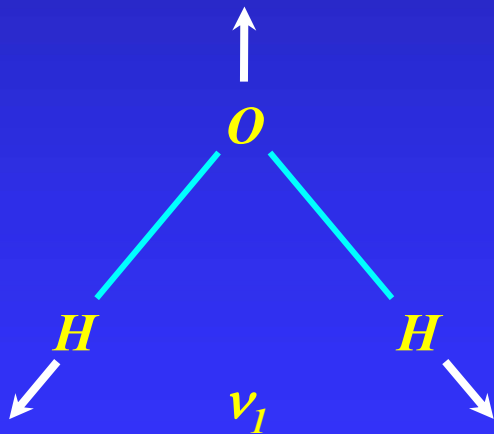
◆ *Molécula con N núcleos*

$3N$ coordenadas cartesianas de desplazamiento x_1, x_2, \dots, x_{3N}

$3N$ valores de λ
(6 nulos) $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ traslaciones } T_x, T_y, T_z \\ 3 \text{ rotaciones } R_x, R_y, R_z \\ 3N-6 \text{ frecuencias de vibración} \end{array} \right.$

Ejemplo: Molécula de H_2O

$3N-6$
coordenadas
normales
 $Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}$



7.2. Tratamiento mecanocuántico de la vibración

■ Energía de vibración en coordenadas normales

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \dot{Q}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} P_i^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \end{aligned} \right\} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \lambda_i Q_i^2$$
$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \Psi = E \Psi$$

Aplicando el método de separación de variables:

$$\hat{H} = \sum_i^{3N-6} \hat{H}_i \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \prod_i^{3N-6} \phi_i \\ E &= \sum_i^{3N-6} E_i \end{aligned} \right.$$
$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2$$

■ Funciones propias y valores propios

Para las $3N-6$ ecuaciones del tipo:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \phi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \phi(Q_i) = E \phi(Q_i)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_{v_i}(Q_i) &= N_{v_i} H_{v_i}(\beta_i^{1/2} Q_i) e^{-\beta_i Q_i^2/2} \\ E_{v_i} &= \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_{c_i} \end{aligned} \right\}$$

Funciones propias y valores propios del oscilador

$$\Psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}} = \prod_i \phi_{v_i}(Q_i) \quad E_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}} = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_{c_i}$$

7.2. Tratamiento mecanocuántico de la vibración

■ Diagramas de niveles de energía

$$E_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}} = \sum_i^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_{c_i}$$

v_1	v_2	\dots	v_{3N-6}		$E_{v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}}$
1	1	\dots	1	_____	$3/2 h\nu_{c1} + 3/2 h\nu_{c2} + \dots 3/2 h\nu_{c3N-6}$
0	0	\dots	2	_____	$1/2 h\nu_{c1} + 1/2 h\nu_{c2} + \dots 5/2 h\nu_{c3N-6}$
1	1	\dots	0	_____	$3/2 h\nu_{c1} + 3/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$
0	2	\dots	0	_____	$1/2 h\nu_{c1} + 5/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$
2	0	\dots	0	_____	$5/2 h\nu_{c1} + 1/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$
0	0	\dots	1	_____	$1/2 h\nu_{c1} + 1/2 h\nu_{c2} + \dots 3/2 h\nu_{c3N-6}$
0	1	\dots	0	_____	$1/2 h\nu_{c1} + 3/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$
1	0	\dots	0	_____	$3/2 h\nu_{c1} + 1/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$
0	0	\dots	0	_____	$1/2 h\nu_{c1} + 1/2 h\nu_{c2} + \dots 1/2 h\nu_{c3N-6}$

■ Reglas de selección

$$\mu(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \mu_0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i$$

$$|\mu_{v \rightarrow v'}| = \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) \left[\mu_0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \right] \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-6}$$

$$|\mu_{v \rightarrow v'}| = \mu_0 \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-6} + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) Q_i \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N-6}$$

■ Reglas de selección

$$|\mu_{\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'}| = \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \prod_{j \neq i}^{3N-6} \int \phi_{\mathbf{v}'_j}(Q_j) \phi_{\mathbf{v}_j}(Q_j) dQ_j \int \phi_{\mathbf{v}'_i}(Q_i) Q_i \phi_{\mathbf{v}_i}(Q_i) dQ_i \neq 0$$

Para cada coordenada normal Q_i :

✓ Si $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \implies$ *El modo normal i es activo en IR*

✓ Si $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 = 0 \implies$ *El modo normal i es inactivo en IR*

✓ Si $\mathbf{v}'_j \neq \mathbf{v}_j \implies \int \phi_{\mathbf{v}'_j}(Q_j) \phi_{\mathbf{v}_j}(Q_j) dQ_j = 0 \implies \Delta \mathbf{v}_{j \neq i} = 0$

✓ Para que $\int \phi_{\mathbf{v}'_i}(Q_i) Q_i \phi_{\mathbf{v}_i}(Q_i) dQ_i \neq 0 \implies \Delta \mathbf{v}_i = \pm 1$

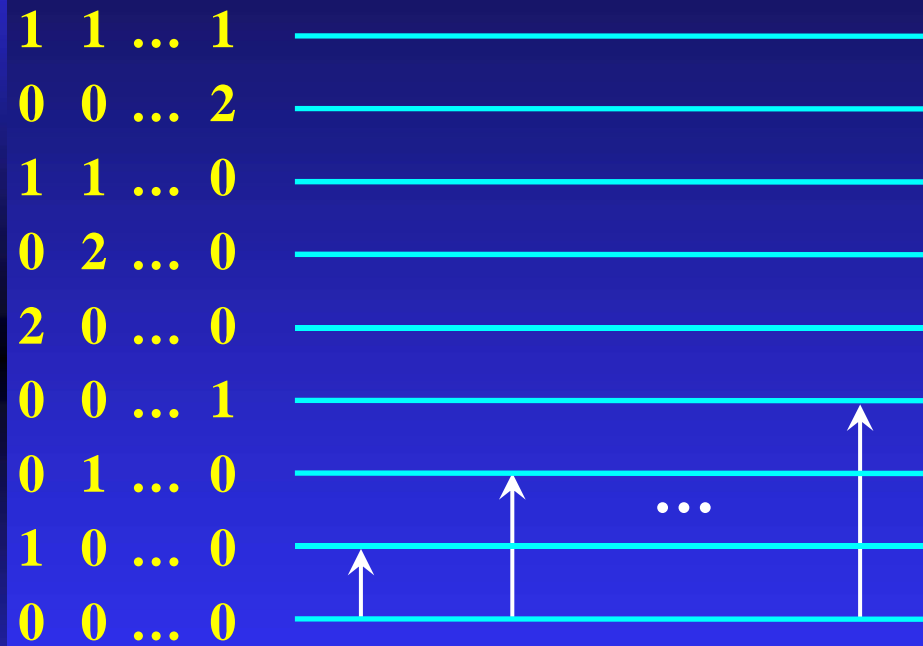
7.3. Espectro de vibración en IR

■ Transiciones y espectro

$$\Delta v_i = +1$$

$$\Delta v_{j \neq i} = 0$$

$v_1 \ v_2 \ \dots \ v_{3N-6}$



$$E_{v_1, v_2, K, v_{3N-6}} = \sum_i^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_{c_i}$$

$$E_{v_1, v_2, K, v_{3N-6}}$$

$$3/2 h \nu_{c1} + 3/2 h \nu_{c2} + \dots 3/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$1/2 h \nu_{c1} + 1/2 h \nu_{c2} + \dots 5/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$3/2 h \nu_{c1} + 3/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$1/2 h \nu_{c1} + 5/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$

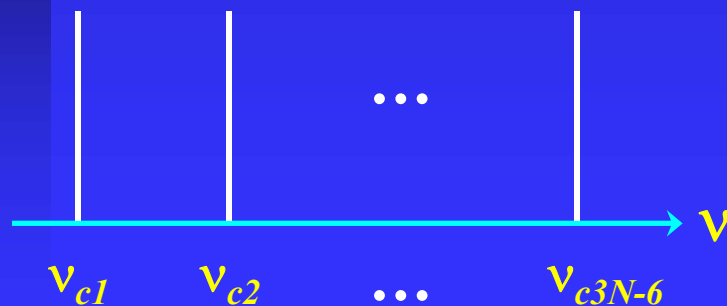
$$5/2 h \nu_{c1} + 1/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$1/2 h \nu_{c1} + 1/2 h \nu_{c2} + \dots 3/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$1/2 h \nu_{c1} + 3/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$

$$3/2 h \nu_{c1} + 1/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$

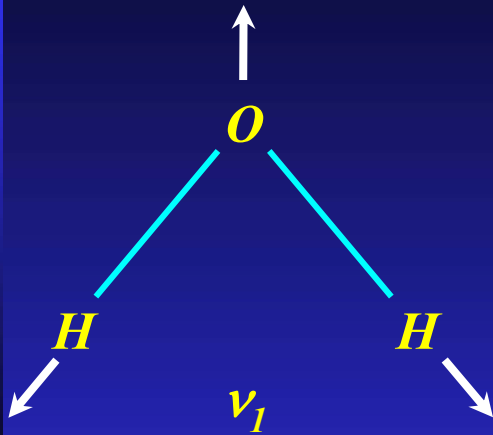
$$1/2 h \nu_{c1} + 1/2 h \nu_{c2} + \dots 1/2 h \nu_{c3N-6}$$



El espectro tendrá $3N-6$ bandas fundamentales si todas son activas

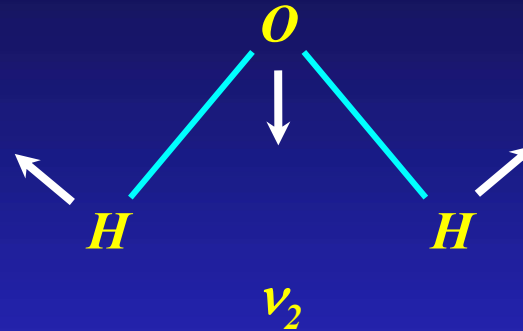
7.3. Espectro de vibración en IR

◆ Ejemplo: Molécula de H_2O



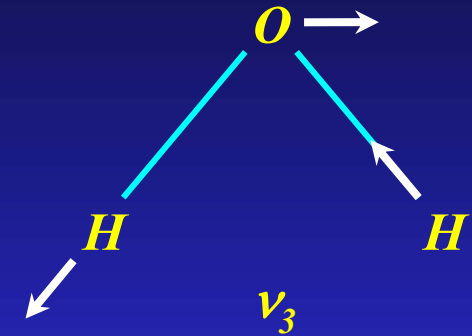
Tensión simétrica

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_1} \right)_0 \neq 0$$



Flexión

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_2} \right)_0 \neq 0$$



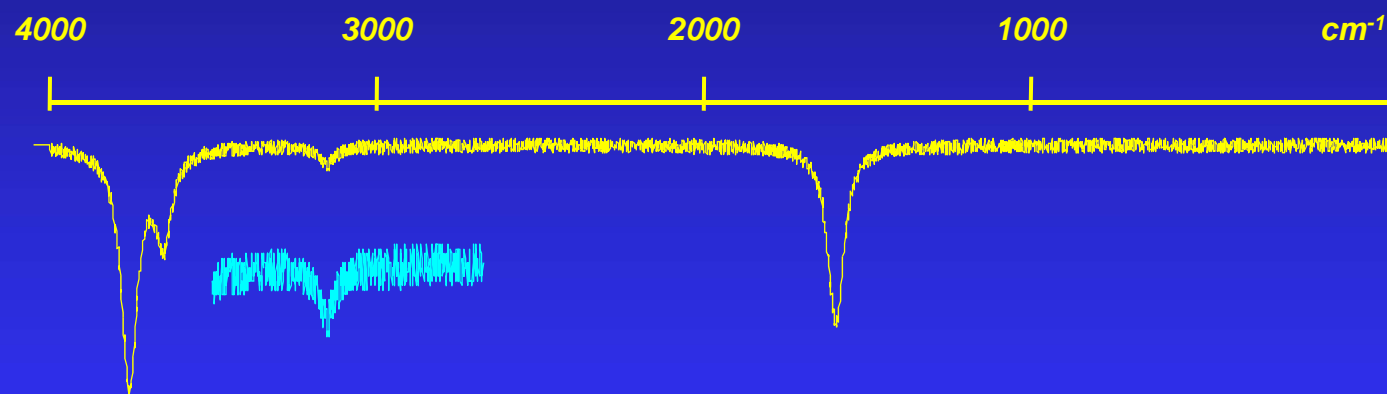
Tensión asimétrica

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_3} \right)_0 \neq 0$$

- ✓ *Los 3 modos normales de vibración son activos en IR*
- ✓ *El espectro consistirá en tres bandas fundamentales*

■ Comparación con resultados experimentales

◆ *Espectro IR del H_2O*



■ Anarmonicidad

Considerando un potencial anarmónico el espectro estará formado por:

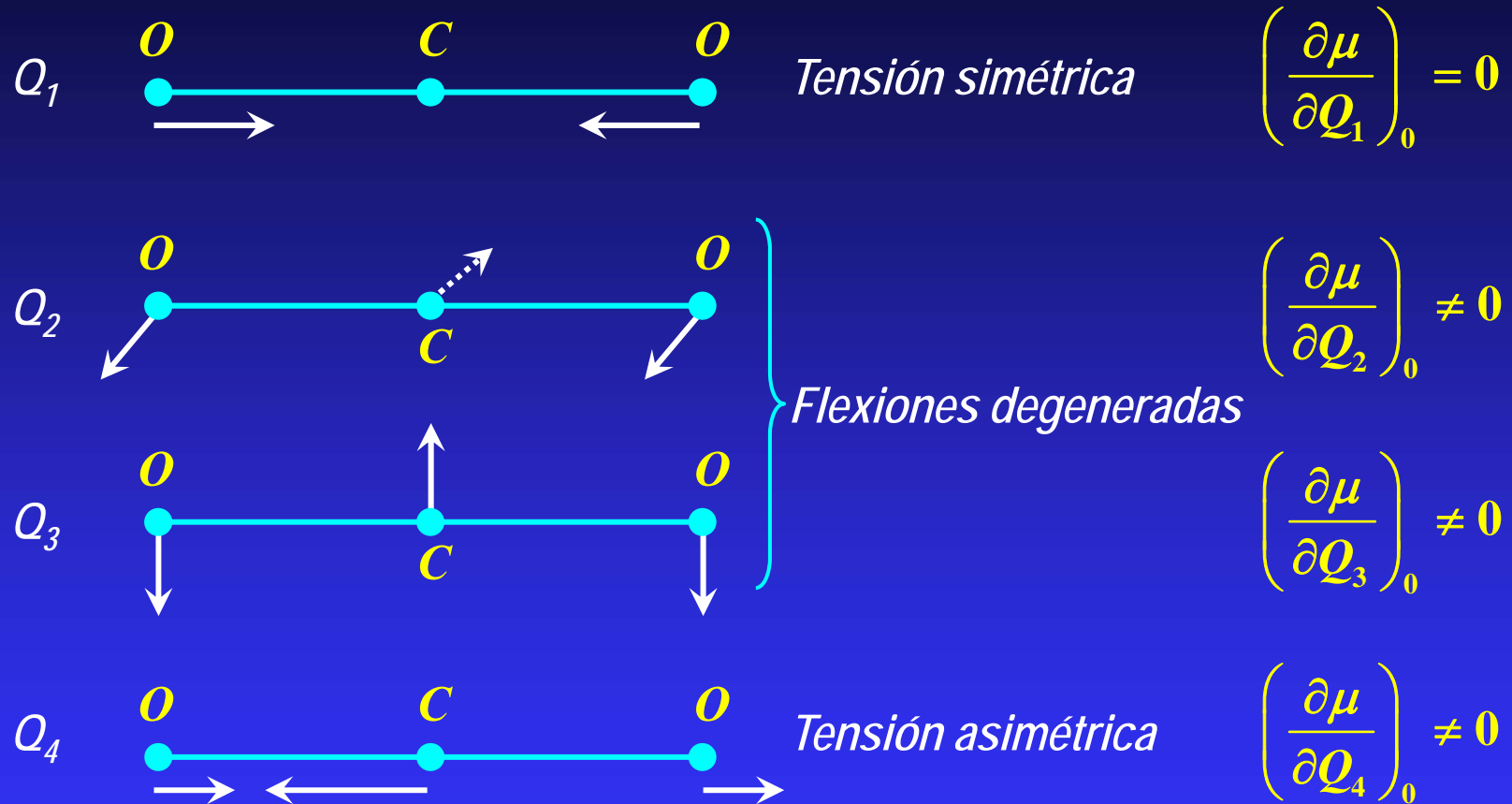
- | | | |
|--|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>✓ <i>3N-6 bandas fundamentales
(Si todas son activas)</i></p> | $\begin{cases} \Delta v_i = +1 \\ \Delta v_{j \neq i} = 0 \end{cases}$ |
| | <p>✓ <i>Sobretonos</i></p> | $\begin{cases} \Delta v_i = +2, +3, K \\ \Delta v_{j \neq i} = 0 \end{cases}$ |
| | <p>✓ <i>Bandas de combinación</i></p> | $\begin{cases} \Delta v_i = 0, \pm 1, \pm 2, K \\ \Delta v_{j \neq i} = 0, \pm 1, \pm 2, K \end{cases}$ |

7.3. Espectro de vibración en IR

◆ *Asignación del espectro IR del H₂O*

<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>	<i>Denominación</i>	<i>Transición</i>
1595,0	ν_2	$(0,0,0) \rightarrow (0,1,0)$
3151,4	$2 \nu_2$	$(0,0,0) \rightarrow (0,2,0)$
3651,7	ν_1	$(0,0,0) \rightarrow (1,0,0)$
3755,8	ν_3	$(0,0,0) \rightarrow (0,0,1)$
5332,0	$\nu_2 + \nu_3$	$(0,0,0) \rightarrow (0,1,1)$
6874,0	$2 \nu_2 + \nu_3$	$(0,0,0) \rightarrow (0,2,1)$

■ Actividad de las vibraciones del CO₂



- ✓ *El modo normal 1 es inactivo*
- ✓ *Los modos normales 2 y 3 son degenerados*
- ✓ *El espectro presentará dos bandas fundamentales más los sobretonos y las bandas de combinación*

7.4. Actividad de las coordenadas normales en IR

■ Simetría y actividad en IR

$$\int \Psi_1^*(Q_i) \mu_k \Psi_0(Q_i) d\tau \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \Gamma_{\Psi_1^* \mu_k \Psi_0} = \Gamma_{TS}$$

1

$$\Psi_0 = \prod_i^{3N-6} \phi_0(Q_i)$$

$$\phi_0(Q_i) = N_0 H_0(\beta_i^{1/2} Q_i) e^{-\frac{\beta_i Q_i^2}{2}}$$

$$\Psi_0 = K e^{-\sum_i^{3N-6} \frac{\beta_i Q_i^2}{2}}$$

$$\Psi_1 = \phi_1(Q_i) \prod_{j \neq i}^{3N-6} \phi_0(Q_j)$$

$$\phi_1(Q_i) = N_1 H_1(\beta_i^{1/2} Q_i) e^{-\frac{\beta_i Q_i^2}{2}}$$

$$\Psi_1 = K' Q_i e^{-\sum_i^{3N-6} \frac{\beta_i Q_i^2}{2}}$$

$2\beta_i^{1/2} Q_i$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{\Psi_0} = \Gamma_{Q_i^2} = \Gamma_{TS} \\ \Gamma_{\Psi_1} = \Gamma_{Q_i} \otimes \Gamma_{Q_i^2} = \Gamma_{Q_i} \end{array} \right\} \Gamma_{\Psi_1^* \mu_k \Psi_0} = \Gamma_{\Psi_1^*} \otimes \Gamma_{\mu_k} \otimes \Gamma_{\Psi_0} = \Gamma_{Q_i} \otimes \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{T_x} \\ \Gamma_{T_y} \\ \Gamma_{T_z} \end{array} \right\} \otimes \Gamma_{TS}$$

Vibración Q_i activa en IR



$$\Gamma_{Q_i} \equiv \Gamma_{T_x}, \Gamma_{T_y} \text{ o } \Gamma_{T_z}$$

7.5. Frecuencias características

✓ *Constantes de fuerza de tensión del enlace CH*

<i>Hibridación</i>	<i>Constante de fuerza C–H (dinas/cm)</i>
sp^3	$4,8 \cdot 10^5$
sp^2	$5,3 \cdot 10^5$
sp	$5,9 \cdot 10^5$

✓ *Tensión de enlace H – X*

<i>Enlace</i>	<i>Frecuencia característica (cm⁻¹)</i>
<i>OH</i>	3600
<i>NH</i>	3400
$\equiv CH$	3300
$= CH$	3100
$- CH$	2950

✓ *Tensión de enlace X – Y*

<i>Enlace</i>	<i>Frecuencia característica (cm⁻¹)</i>
$C \equiv N$	2100
$C \equiv C$	2000
$C = O$	1700
$C = N$	1650
$C = C$	1650

■ Reglas de selección

$$\alpha_{kl}(\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{K}, \mathbf{Q}_{3N-6}) = \alpha_{kl}^0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i$$

$$|P_{v \rightarrow v'}| = \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) \left[\alpha_{kl}^0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \right] \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \mathbf{K} dQ_{3N-6}$$

$$|P_{v \rightarrow v'}| = \alpha_{kl}^0 \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \mathbf{K} dQ_{3N-6} + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 \int \prod_j^{3N-6} \phi_{v'_j}(Q_j) Q_i \prod_j^{3N-6} \phi_{v_j}(Q_j) dQ_1 dQ_2 \mathbf{K} dQ_{3N-6}$$

■ Reglas de selección

$$|P_{\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'}| = \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 \prod_{j \neq i}^{3N-6} \int \phi_{\mathbf{v}'_j}(Q_j) \phi_{\mathbf{v}_j}(Q_j) dQ_j \int \phi_{\mathbf{v}'_i}(Q_i) Q_i \phi_{\mathbf{v}_i}(Q_i) dQ_i$$

Para cada coordenada normal Q_i :

✓ Si $\left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0 \Rightarrow$ *El modo normal i es activo en Raman*

✓ Si $\left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_i} \right)_0 = 0 \Rightarrow$ *El modo normal i es inactivo en Raman*

✓ Si $\mathbf{v}'_j \neq \mathbf{v}_j \Rightarrow \int \phi_{\mathbf{v}'_j}(Q_j) \phi_{\mathbf{v}_j}(Q_j) dQ_j = 0 \Rightarrow \Delta \mathbf{v}_j = 0$

✓ Para que $\int \phi_{\mathbf{v}'_i}(Q_i) Q_i \phi_{\mathbf{v}_i}(Q_i) dQ_i \neq 0 \Rightarrow \Delta \mathbf{v}_i = 0, \pm 1$

$$\Delta \mathbf{v}_i = \begin{cases} +1 & 3N-6 \text{ bandas Stokes} \\ 0 & \text{Rotación Raman} \\ -1 & 3N-6 \text{ bandas antiStokes} \end{cases}$$

7.7. Actividad de las coordenadas normales en Raman

■ Simetría y actividad en Raman

$$\int \Psi_1^*(Q_i) \alpha_{kl} \Psi_0(Q_i) d\tau \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \Gamma_{\Psi_1^* \alpha_{kl} \Psi_0} = \Gamma_{TS}$$

$$\Gamma_{\Psi_1^* \alpha_{kl} \Psi_0} = \Gamma_{Q_i} \otimes \Gamma_{\alpha_{kl}} \otimes \Gamma_{TS} = \Gamma_{Q_i} \otimes \Gamma_{\alpha_{kl}}$$

Vibración Q_i activa en Raman



$$\Gamma_{Q_i} \equiv \Gamma_{\alpha_{xx}}, \Gamma_{\alpha_{yy}}, \Gamma_{\alpha_{zz}}, \Gamma_{\alpha_{xy}}, \Gamma_{\alpha_{xz}} \text{ o } \Gamma_{\alpha_{yz}}$$

7.7. Actividad de las coordenadas normales en Raman

■ Regla de exclusión mutua

En moléculas que poseen un centro de simetría las transiciones permitidas en infrarrojo no lo están en Raman y viceversa

<i>Vibración Q_i activa en IR</i>	<i>Vibración Q_i activa en Raman</i>
$\Gamma_{Q_i} \equiv \Gamma_{\mu_k} \equiv \Gamma_k$ $\begin{cases} \hat{i} x = -x \\ \hat{i} y = -y \\ \hat{i} z = -z \end{cases} \Rightarrow \Gamma_k \in \text{Tipo } u$ $\Gamma_{Q_i} \in \text{Tipo } u$	$\Gamma_{Q_i} \equiv \Gamma_{\alpha_{kl}} \equiv \Gamma_{kl}$ $\begin{cases} \hat{i} x x = x x \\ \hat{i} y y = y y \\ \text{L L L L} \\ \hat{i} y z = y z \end{cases} \Rightarrow \Gamma_{kl} \in \text{Tipo } g$ $\Gamma_{Q_i} \in \text{Tipo } g$

Si una vibración aparece en IR y en Raman \Rightarrow la molécula carece de i

■ Función potencial cuadrática

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} k_{ij} x_i x_j$$

$$F_{x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \quad \Rightarrow \quad F_{x_i} = -\sum_j^{3N} k_{ij} x_j$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \sum_j^{3N-6} k_{ij} (\delta r_{\mu\nu})_i (\delta r_{\mu\nu})_j \quad \Rightarrow \quad F_{(\delta r_{\mu\nu})_i} = -\sum_j^{3N-6} k_{ij} (\delta r_{\mu\nu})_j$$

$$V = \frac{1}{2} k_{OH,OH} (\delta r_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH',OH'} (\delta r_{OH'})^2 + \frac{1}{2} k_{HH',HH'} (\delta r_{HH'})^2 \\ + k_{OH,OH'} (\delta r_{OH}) (\delta r_{OH'}) + k_{OH,HH'} (\delta r_{OH}) (\delta r_{HH'}) + k_{OH',HH'} (\delta r_{OH'}) (\delta r_{HH'})$$

■ Campos de fuerza aproximados

✓ *Campo de fuerzas central:*

$$V = \frac{1}{2} k_{OH} (\delta r_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH'} (\delta r_{OH'})^2 + \frac{1}{2} k_{HH'} (\delta r_{HH'})^2$$

✓ *Campo de fuerzas de enlace de valencia:*

$$V = \frac{1}{2} k_{OH} (\delta r_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH'} (\delta r_{OH'})^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha} (\delta \alpha)^2$$

$$V = \frac{1}{2} k_{OH} (\delta r_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH'} (\delta r_{OH'})^2 + \frac{1}{2} k'_{\alpha} (r_0 \delta \alpha)^2$$

$$V = \frac{1}{2} k_{OH} (\delta r_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH'} (\delta r_{OH'})^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha} (\delta \alpha)^2 + k_{OH,\alpha} (\delta r_{OH} \delta \alpha + \delta r_{OH'} \delta \alpha)$$

$$F = -\frac{\partial V}{\partial (\delta \alpha)} = -k_{\alpha} (\delta \alpha) - k_{OH,\alpha} (\delta r_{OH} + \delta r_{OH'}) \quad k_{\alpha} \gg k_{OH,\alpha}$$

■ Energía en coordenadas internas

$$R_i = \sum_l^{3N} B_{il} x_l$$

$B \Rightarrow$ Matriz de paso de coordenadas cartesianas a coordenadas internas

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \sum_j^{3N-6} G_{ij}^{-1} \dot{R}_i \dot{R}_j$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \sum_j^{3N-6} k_{ij} R_i R_j$$

$$G_{ij} = \sum_l^{3N} \frac{B_{il} B_{jl}}{m_l}$$

$G_{ij} \Rightarrow$ Matriz de Wilson

■ Método de Wilson

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_j^{3N-6} G_{ij}^{-1} \ddot{R}_j + \sum_j^{3N-6} K_{ij} R_j = 0$$

$$R_j = A_j \cos 2\pi\nu t$$

$$\sum_j^{3N-6} \left[K_{ij} A_j \cos 2\pi\nu t - G_{ij}^{-1} \lambda 4\pi^2 \nu^2 A_j \cos 2\pi\nu t \right] = 0$$

$$\sum_j^{3N-6} \left[K_{ij} - \lambda G_{ij}^{-1} \right] A_j = 0 \quad \Rightarrow \quad |K_{ij} - \lambda G_{ij}^{-1}| = 0$$

7.9. Determinación de constantes de fuerza

◆ *Aplicación del método de Wilson* *Molécula diatómica*



$$R = -1x_1 + 1x_2$$

$$R_i = \sum_l^{3N} B_{il} x_l$$

$$R = \begin{pmatrix} -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$



$$B = \begin{pmatrix} -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$G_{ij} = \sum_l^{3N} \frac{B_{il} B_{jl}}{m_l}$$

$$G = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}$$



$$G^{-1} = \mu$$

$$|K_{ij} - \lambda G_{ij}^{-1}| = 0$$

$$|k - \lambda \mu| = 0$$



$$\lambda = \frac{k}{\mu}$$

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

7.9. Determinación de constantes de fuerza

◆ *Aplicación del método de Wilson* *Vibraciones de tensión de una molécula triatómica*

$$R_1 = -1x_1 + 1x_2$$

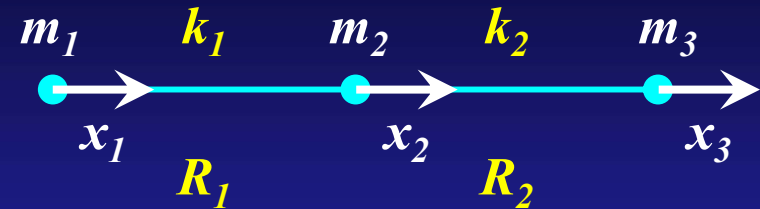
$$R_2 = -1x_2 + 1x_3$$

$$R_i = \sum_l^{3N} B_{il} x_l$$

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \Rightarrow B = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$G_{ij} = \sum_l^{3N} \frac{B_{il} B_{jl}}{m_l}$$

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} & -\frac{1}{m_2} \\ -\frac{1}{m_2} & \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \end{pmatrix} \Rightarrow G^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} & \frac{m_1 m_3}{M} \\ \frac{m_1 m_3}{M} & \frac{m_3(m_1 + m_2)}{M} \end{pmatrix}$$



7.9. Determinación de constantes de fuerza

◆ *Aplicación del método de Wilson* *Vibraciones de tensión de una molécula triatómica*

$$|K_{ij} - \lambda G_{ij}^{-1}| = 0$$

$$\begin{vmatrix} k_1 - \lambda \frac{m_1(m_2 + m_3)}{M} & -\lambda \frac{m_1 m_3}{M} \\ -\lambda \frac{m_1 m_3}{M} & k_2 - \lambda \frac{m_3(m_1 + m_2)}{M} \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 - \left(k_1 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} + k_2 \frac{m_2 + m_3}{m_2 m_3} \right) \lambda + k_1 k_2 \frac{M}{m_1 m_2 m_3} = 0$$

$$\begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} k_1 + \frac{m_2 + m_3}{m_2 m_3} k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 = \frac{M}{m_1 m_2 m_3} k_1 k_2 \end{cases}$$

7.9. Determinación de constantes de fuerza

✓ Ejemplo: Constantes de fuerza del $N \equiv C - H$

Las dos vibraciones de tensión aparecen a 2089 y 3312 cm^{-1} :

$$\nu_1 = 2089 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_1 = 1,558 \times 10^{29} \text{ s}^{-2}$$

$$\nu_2 = 3312 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_2 = 3,898 \times 10^{29} \text{ s}^{-2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 + \lambda_2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} k_1 + \frac{m_2 + m_3}{m_2 m_3} k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 = \frac{M}{m_1 m_2 m_3} k_1 k_2 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} k_1 + 6,45 k_2 = 5,85 \cdot 10^6 \\ k_1 k_2 = 1,05 \cdot 10^{12} \end{array} \right.$$

$$k_{CN} = 17,9 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$k_{HC} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

7.9. Determinación de constantes de fuerza

✓ Ejemplo: Modos normales del $N \equiv C - H$

$$\sum_j^{3N-6} [K_{ij} - \lambda G_{ij}^{-1}] A_j = 0$$

$$k_{CN} = 17,9 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$k_{HC} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\nu_1 = 2089 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_1 = 1,558 \times 10^{29} \text{ s}^{-2}$$

$$A_1 : A_2 = 1,00 : 0,41$$



$$\nu_2 = 3312 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda_2 = 3,898 \times 10^{29} \text{ s}^{-2}$$

$$A_1 : A_2 = -0,14 : 1,00$$

